



Deutsches Zentrum  
DLR für Luft- und Raumfahrt



Institut für Technische Thermodynamik  
Prof. Dr. André Thess

Fachbereich Maschinenbau und  
Energietechnik

## **Diplomarbeit**

### **Untersuchung einer innovativen Methode zur Dehydratation von Calciumhydroxid mittels Mikrowellen für die thermochemische Wärmespeicherung**

im Studiengang Energiesystemtechnik

am Fachbereich Maschinenbau und Energietechnik (ME)  
der Technischen Hochschule Mittelhessen (THM)

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Ingenieur (FH)

Referent: Prof. Dr.-Ing. Boris Kruppa

Co-Referent: Dipl.-Ing. Christian Brack

Abgabedatum: 31.07.2015

Verfasser: Daniel Bausch (Matrikel-Nr.: 875073)

Lindenweg 1a

35329 Gemünden (Felda)

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die den benutzten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegen.

Gießen, den 31.07.2015

---

## **Vorwort**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

Ich danke Prof. Dr.-Ing. Boris Kruppa für die Betreuung und Bewertung dieser Arbeit seitens der Technischen Hochschule Mittelhessen

Ein besonderer Dank gilt meinem Co-Referenten Dipl.-Ing. Christian Brack, der stets für mich ansprechbar war und mit sehr viel Engagement und guten Ideen meine Diplomarbeit betreute.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeitern des Fachbereiches für thermische Prozesstechnik am Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Stuttgart. Besonders gilt meinen Dank an Dr.-Ing. Margarethe Molenda und Dr.-Ing. Marc Linder, die mit Ihrer Unterstützung und guten Ideen zum Gelingen dieser Diplomarbeit beigetragen haben.

Gießen, den 31.07.2015

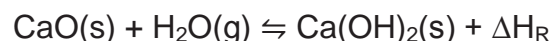
---

## Kurzfassung

Der Treibhauseffekt und die begrenzten Ressourcen fossiler Brennstoffe machen die Nutzung neuer Energiequellen erforderlich. Dadurch steigt der Ausbau von alternativen Energiequellen wie Solar-, Wind- und Wasserkraft. Diese Energiequellen sind jedoch abhängig von klimatischen Einflüssen und oft genau dann begrenzt vorhanden, wenn sie vermehrt benötigt werden. Um hier zu intervenieren, müssen effiziente Energiespeicher für eine optimale Angebot-Bedarf-Passung entwickelt werden. Das *Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR) forscht im Bereich der thermischen Energiespeicherung an Hochtemperaturwärmespeicher. Besonders vielversprechend sind hierbei die thermochemischen Energiespeicher, die eine Langzeitspeicherung ohne Verluste bei gleichzeitig guter Schaltbarkeit möglich machen.

Für diese Anwendung zeichnet sich das chemische Reaktionssystem Calciumhydroxid/Calciumoxid, welches reversibel ist, einen hohen Temperaturbereich (500 °C) und eine theoretisch hohe Speicherdichte von thermischer Energie (438 kWh/m<sup>2</sup>) besitzt, besonders aus.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Entladung des Speichers, also mit der Dehydratation von Calciumhydroxid zu Calciumoxid unter Verwendung von Mikrowellenstrahlungen. Bisher wurde die Dehydratation mit Hilfe von elektrischer Widerstandsheizung oder einem Wärmeträgerfluid durchgeführt. Diese beiden Varianten zeigen jedoch einen langsamen Reaktionsablauf der Beladung auf. Aufgrund der höheren Eindringtiefe der Mikrowellen wird eine bessere Dynamik der Dehydratation erwartet und somit ein schnelleres Aufheizen des Calciumhydroxids.



Neben Calciumhydroxid wurden die Materialien Magnesiumhydroxid und Calciumsulfat-Dihydrat untersucht. Somit konnte eine Bewertung der Mikrowellenstrahlung auf die verschiedenen Bindungsarten des Wassers und der unterschiedlichen Reaktionstemperatur der jeweiligen Stoffe auf die Dehydratation getroffen werden. Anschließend wurde das Calciumhydroxid mit Aktivkohle versetzt und deren Anteil variiert. Dabei wurde die

Wärmetönung der Pulverschüttung und der Umsatz mittels Aufzeichnung des Gewichts untersucht. Für eine ausreichende Charakterisierung, wurden die Messungen mit einer herkömmlichen Dehydratation mittels eines Ofens verglichen. Abschließend wurde die Messung der komplexen Permittivität von Calciumhydroxid durchgeführt.

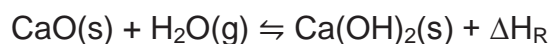
Die Untersuchungen zeigen, dass Calciumhydroxyd eine schwache Mikrowellenabsorptionsfähigkeit aufweist. Dies lässt sich anhand der Vergleichsversuche mit Magnesiumhydroxid und Calciumsulfat-Dihydrat auf die OH-Bindungsart zurückführen. Eine effektive Dehydratation ist aus diesem Grund nur möglich mit der Zugabe von Aktivkohle als Suszeptor (Katalysator). Die Untersuchungen der verschiedenen Zumischungen des Aktivkohlepulvers zeigen im Vergleich mit dem konventionellen Aufheizen im Ofen, dass ein verbesserter Umsatz ab einer Zumischung von 10% Aktivkohle zu erkennen ist. Hierbei konnte nach dem Ablauf von 60 Minuten eine Maximaltemperatur von 726 °C und ein Umsatz von 45% erreicht werden.

## Abstract

The greenhouse effect and the limited resources of fossil fuels make the use of new energy sources is required. Thus the development of alternative energy sources such as solar, wind and hydro power increasing. However, these sources of energy are dependent on climatic conditions and often their availability is limited, if they are increasingly required. For that reason energy storage must be developed for an optimal supply-demand fit. The German Aerospace Center (DLR) conducts research in the field of thermal energy storage for high temperature heat storage. In this case the thermochemical energy storage which make a long-term storage without loss and good switchability possible are particularly promising.

Well-suited for this application is the reversible chemical reaction system calcium hydroxide / calcium oxide draws a high temperature range (500 °C) and a theoretically high storage density of thermal energy (438 kWh/m<sup>2</sup>).

This thesis concerned with the discharge of the storage using microwaves. So far, the dehydration accomplished with electrical resistance heater or heat transfer fluid. However, these two variants show a slow reaction sequence of loading. Due to the different penetration of the microwaves, better dynamics of dehydration is expected and thus a quickly calefaction of the calcium hydroxide.



In addition to calcium hydroxide the dehydration of magnesium hydroxide and calcium sulfate dihydrate was examined. Therefore an evaluation of the microwaves to the different types of binding water and the different reaction temperature of the particular materials towards to the dehydration could be conducted. Subsequently the calcium hydroxide was mixed with active carbon and their proportion was varied. In this case the heat of reaction and the conversion of the bulk powder were examined by recording the weight. For adequate characterization the measurements will be compared with the conventional dehydration by a kiln. Finally the measurement of complex permittivity of calcium hydroxide was carried out.

The studies show that calcium hydroxide has a weak microwave absorption capacity. This was evidenced by conducting comparative experiments with magnesium hydroxide and calcium sulfate dihydrate on the OH-bond-type. For this reason an effective dehydration is only possible with the addition of active carbon as a susceptor (catalyst). The studies of different admixtures with active carbon powder compared to the conventional heating in a kiln show that the reaction can be improved by an admixture of 10% activated carbon.

## Aufgabenstellung



www.dlr.de/jobs

### Starten Sie Ihre Mission beim DLR.

Das DLR ist das Forschungszentrum für Luft- und Raumfahrt sowie die Raumfahrtagentur der Bundesrepublik Deutschland. Rund 7.000 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter forschen gemeinsam an einer einzigartigen Vielfalt von Themen in Luftfahrt, Weltraum, Energie, Verkehr und Sicherheit. Ihre Missionen reichen von der Grundlagenforschung bis hin zur Entwicklung von innovativen Anwendungen und Produkten von morgen. Wenn auch Sie sich für Spitzenforschung in einer inspirierenden, wertschätzenden Umgebung begeistern, starten Sie Ihre Mission bei uns.

Das Institut für Technische Thermodynamik des DLR forscht mit über 150 Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern auf dem Gebiet effizienter und ressourcenschonender Energiespeicher und Energiewandlungstechnologien der nächsten Generation. An unserem Institut in der Abteilung Thermische Prozesstechnik im Fachgebiet Thermochemische Systeme am Standort Stuttgart vergeben wir eine

## Studien-/Abschlussarbeit

### Untersuchung einer innovativen Methode zur Dehydratation von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in einem Teststand zur thermochemischen Energiespeicherung

#### Ihre Zielsetzung:

Thermische Energiespeicher kommen in Kraftwerken, solarthermischen Prozessen und in der Abwärmenutzung zur Anwendung und liefern dadurch einen essenziellen Beitrag zur Energieeinsparung, Ressourcenschonung und Verringerung von Treibhausgasemissionen. Die Vorteile thermochemischer Speicher liegen im Erzielen hoher Speicherdichten, einer prinzipiell verlustfreien Speicherung sowie der Möglichkeit der Wärmetransformation. Das Speicherprinzip beruht dabei auf reversiblen Gas-Feststoff-Reaktionen. Die im Rahmen aktueller Arbeiten adressierte Hochtemperaturspeicherung erfordert reversible chemische Reaktionen bei Temperaturen zwischen 400 und 600°C. Hierfür wurde das System  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und Wasserdampf bereits als Referenzmaterial identifiziert und die Eignung in einem Festbettreaktor nachgewiesen. Die Dehydratation von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird derzeit konventionell mittels Heizschnürens-patronen durchgeführt. Dies bedeutet ein hohen Energieaufwand, infolge des Aufheizens der sensiblen Masse. Nun soll für dieses Reaktionssystem die Dehydratation mittels Mikrowellenstrahlung realisiert werden, damit rascher und effizienter aufgeheizt werden kann.

Im Fokus des Praktikums stehen daher die Mitarbeit bei der Untersuchung der Dehydratation und der Einbindung in den Teststand mit bewegtem Reaktionsbett und der Durchführung und Auswertung erster Versuchsreihen.

#### Ihre Mission:

- Untersuchung der Dehydratation von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mittels Mikrowellenstrahlung
- Einbindung in einem Reaktor mit bewegtem Bett zur thermochemischen Energiespeicherung
- Mitarbeit bei der Durchführung von Messungen zur Be- und Entladung des Speichers

#### Ihre Qualifikation:

- Studium in Verfahrens-, Energietechnik, Maschinenbau oder einer verwandten Ingenieurwissenschaft
- Praktisches Geschick und Freude an der Arbeit mit technischen Anlagen
- Selbstständige Arbeitsweise

#### Ihr Start: ab sofort

#### Kontakt bei Rückfragen:

Christian Brack, DLR, Institut für Technische Thermodynamik, Pfaffenwaldring 38-40, 70569 Stuttgart  
Tel. 0711 6862-504 oder E-Mail: Christian.Brack@dlr.de



Deutsches Zentrum  
für Luft- und Raumfahrt





## Inhaltsverzeichnis

Vorwort.....	I
Kurzfassung .....	II
Abstract.....	IV
Aufgabenstellung .....	VI
Inhaltsverzeichnis.....	VII
Abbildungsverzeichnis .....	IX
Tabellenverzeichnis .....	X
Nomenklatur.....	XI
1 Einleitung und Motivation .....	1
2 Grundlagen .....	3
2.1 Thermische Energiespeicher .....	3
2.1.1 Sensible Wärmespeicher.....	4
2.1.2 Latente Wärmespeicher .....	5
2.1.3 Thermochemische Wärmespeicher .....	8
2.2 Reaktionssystem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	10
2.2.1 Thermodynamisches Gleichgewicht der Reaktion.....	10
2.2.2 Herstellung und technische Anwendung von $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ .....	11
2.3 Verschiedene Aufheizmethoden .....	12
2.3.1 Aufheizen mittels sensiblem Wärmeträgerfluid.....	12
2.3.2 Aufheizen mittels elektrischer Widerstandsheizung.....	13
2.3.3 Aufheizen mittels elektromagnetischer Strahlung.....	14
3 Ziel .....	21
4 Versuchsaufbau .....	23
4.1 Mikrowellengerät.....	23
4.2 Versuchsdurchführung.....	25
4.2.1 Vorversuche mit Drehteller .....	25

---

4.2.2	Hot-Spot Messungen.....	26
4.2.3	Vergleichsmaterialien .....	26
4.3	Ergebnisse .....	27
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	39
	Anhang.....	42
	Literatur- und Quellenverzeichnis.....	51